

络合-超滤工艺应用于低浓度重金属废水的初步研究

学校编码: 10384
学号: 22620071154188

分类号_____密级_____
UDC_____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

络合-超滤工艺应用于低浓度重金属废水
的初步研究

Preliminary Study on Complexation-ultrafiltration
Treatment Wastewater of Heavy Metals of Low
Concentration

张
萍

张 萍

指导教师姓名: 欧 阳 通 教授

专 业 名 称: 环 境 工 程

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 6 月

指导教师
欧阳通 教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目录

摘 要.....	i
Abstract.....	iii
表索引.....	v
图索引.....	vi
LIST OF TABLES	viii
LIST OF FIGURES	ix
第 1 章 绪论	1
1.1 水环境重金属污染概况.....	1
1.2 重金属污染的危害.....	4
1.2.1 镍的危害.....	5
1.2.2 铜的危害.....	5
1.2.3 锌的危害.....	6
1.2.4 铅的危害.....	6
1.2.5 汞的危害.....	7
1.2.6 镉的危害.....	7
1.2.7 铬的危害.....	7
1.3 重金属污染的特征及来源.....	8
1.4 重金属废水的传统处理方法.....	9
1.4.1 化学法.....	10
1.4.2 吸附法.....	10
1.4.3 离子交换树脂法.....	10
1.4.4 电解法.....	11
1.5 膜分离及其耦合技术在重金属废水处理中的应用.....	11
1.5.1 膜分离技术在工业废水处理和回用的应用.....	11
1.5.2 膜分离技术在城市污水深度处理中的应用.....	12

1.5.3 膜生物反应器在中水回用中的应用.....	13
1.6 络合-超滤技术的研究现状.....	14
1.7 项目依据和研究内容.....	15
1.7.1 项目依据及意义.....	15
1.7.2 课题研究内容.....	16
1.8 技术路线.....	18
参考文献.....	19
第 2 章 膜分离技术简介	24
2.1 膜分离概念及其分类.....	24
2.2 超滤.....	25
2.2.1 超滤原理.....	26
2.2.2 超滤膜性能指标.....	27
2.2.3 超滤技术在废水处理中的应用.....	28
2.3 浓差极化和膜污染.....	29
2.3.1 浓差极化.....	29
2.3.2 膜污染.....	30
2.4 膜组件的清洗.....	32
参考文献.....	34
第 3 章 实验仪器与方法	35
3.1 实验仪器和药品.....	35
3.1.1 主要仪器.....	35
3.1.2 主要药品.....	35
3.2 ICP-MS 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 离子浓度的测定.....	35
3.2.1 方法原理.....	35
3.2.2 方法的适用范围.....	36
3.2.3 试剂.....	36
3.2.4 步骤.....	36
3.2.5 注意事项.....	37
3.3 超滤膜组件与材料.....	37

3.4 络合-超滤技术原理与流程.....	38
3.4.1 络合-超滤技术原理	38
3.4.2 络合-超滤技术流程	38
3.5 超滤膜的清洗.....	39
第 4 章 超滤膜性能的研究	40
4.1 操作压力的影响.....	40
4.2 流量随运行时间的变化.....	42
4.3 超滤分离模型.....	43
4.3.1 微孔模型 ^[8]	43
4.3.2 凝胶层阻力模型.....	44
4.3.3 渗透压模型 ^[8]	45
4.4 超滤过程渗透通量模型.....	46
4.5 本章小结.....	47
参考文献.....	48
第 5 章 聚电解质络合重金属离子超滤分离条件的研究	49
5.1 聚合物的预处理.....	49
5.1.1 PAASS 简介	49
5.1.2 PAASS 预处理	50
5.2 PAASS 络合金属离子分离性能分析	50
5.2.1 聚电解质-金属离子络合反应动力学机理	51
5.2.2 pH 值对金属离子去除效率的影响.....	54
5.2.3 负载率 LR 对金属离子去除效率的影响	56
5.2.4 背景溶液对金属离子去除率的影响.....	59
5.2.5 重金属离子之间的影响.....	60
5.3 聚电解质对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的络合机理分析	61
5.4 本章小结.....	61
参考文献.....	63
第 6 章 金属离子—聚电解质络合物解离及聚合物回收利用	64

6.1 浓缩行为的研究.....	64
6.2 金属离子—聚电解质络合体系解离条件.....	66
6.3 聚合物的洗涤.....	67
6.4 PAASS 的回收利用	70
6.5 实例运用.....	71
6.6 本章小结.....	74
参考文献.....	75
第 7 章 总结.....	76
7.1 本文结论.....	76
7.2 论文的创新点.....	77
7.3 不足与展望.....	77
7.3.1 研究的不足之处.....	77
7.3.2 今后的研究展望.....	78
攻读硕士学位期间的科研成果	79
致谢.....	80

CONTENTS

ABSTRACT(In Chinese).....	i
ABSTRACT(In English)	iii
LIST OF TABLES	viii
LIST OF FIGURES	ix
CHAPTER 1 PREFACE	1
1.1 Overview of water contamination on heavy metal	1
1.2 Hazards of heavy metal.....	4
1.2.1 Hazards of nickel	5
1.2.2 Hazards of copper	5
1.2.3 Hazards of zinc	6
1.2.4 Hazards of lead	6
1.2.5 Hazards of mercury.....	7
1.2.6 Hazards of cadmium	7
1.3.7 Hazards of chromium.....	7
1.3 Characteristics and sources of heavy metal pollution.....	8
1.4 Traditional treatment on heavy metal wastewater	9
1.4.1 Chemical method	9
1.4.2 Adsorption method.....	10
1.4.3 Ion exchange resin method	10
1.4.4 Electrolysis.....	11
1.5 Membrane technology and its coupling technology in the heavy metal wastewater treatment	11
1.5.1 Membrane technology in industrial wastewater treatment and reuse applications	11
1.5.2 Membrane Technology in Municipal Wastewater Treatment	12
1.5.3 The application of Membrane bioreactor in reclaimed water	13
1.6 Complexation-ultrafiltration research status.....	14

1.7 Basis and contents of this research	15
1.7.1 Basis and significance	15
1.7.2 Contents	16
1.8 Technical line	18
REFERENCES	19
CHAPTER 2 Introduction of membrane separation technology	24
2.1 Concept and classification of membrane separation	24
2.2 Ultrafiltration	25
2.2.1 Principle of Ultrafiltration	26
2.2.2 Indicator of performance	27
2.2.3 Ultrafiltration technique in wastewater treatment	28
2.3 Concentration polarization and membrane fouling	29
2.3.1 Concentration polarization	29
2.3.2 Membrane fouling	29
2.4 Membrane cleaning	30
REFERENCES	32
CHAPTER 3 EXPERIMENTS	34
3.1 Experimental instruments and reagents	35
3.1.1 Instruments	35
3.1.2 Reagents	35
3.2 ICP-MS on nickel, copper, zinc ion concentration	35
3.2.1 Principle	35
3.2.2 Methods of application	36
3.2.3 Reagents	36
3.2.4 Process	36
3.2.5 Notes	37
3.3 Ultrafiltration membrane modules and materials	37
3.4 Complexation-ultrafiltration method and process	38
3.4.1 Complexation-ultrafiltration method	38

3.4.2 Complexation-ultrafiltration process	39
3.5 Ultrafiltration membrane cleaning	39
CHAPTER 4 Performance of ultrafiltration membrane	40
4.1 Effect of pressure	40
4.2 Flow change with the running time	42
4.3 Separation models	43
4.3.1 Microporous model	43
4.3.2 Gel layer resistance model	44
4.3.3 Permeate pressure model	45
4.4 Ultrafiltration permeation model	46
4.5 Conclusions	47
REFERENCES	48
CHAPTER 5 Coupling process of complexation-ultrafiltration	49
5.1 Pretreatment of polymer	49
5.1.1 Introduction of PAASS	49
5.1.2 Pretreatment of PAASS	50
5.2 Performance analysis of PAASS complexing metal ions	50
5.2.1 Reaction mechanisms of Polyelectrolyte-metal ions complexation ...	51
5.2.2 Effect of pH value	54
5.2.3 Effect of loading rate	56
5.2.4 Effect of background solution	59
5.2.5 The mutual impact of heavy metals	60
5.3 Adsorption mechanism of polyelectrolyte on Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}	61
5.4 Conclusions	61
REFERENCES	63
CHAPTER 6 Dissociation of metal ion-polyelectrolyte complex and polymer recycling	64
6.1 Concentration behavior	64

6.2 Dissociation of metal ions-polyelectrolyte complex.....	66
6.3 Washing the polymer.....	67
6.4 PAASS recycling.....	70
6.5 Application.....	71
6.6 Conclusions.....	74
REFERENCES	75
CHAPTER 7 SUMMARY	76
7.1 General conclusions.....	76
7.2 Innovation	77
7.3 Limitations and the prospects of the research.....	77
7.3.1 Limitations	77
7.3.2 Prospects	78
PARPER PUBLISHED.....	79
ACKNOWLEDGEMENTS.....	80

摘要

本实验采用络合-超滤技术处理 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 低浓度废水，以聚丙烯酸钠 (PAASS 分子量 $\geq 3 \times 10^7$) 为聚合物，选择性络合 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 重金属离子，通过截留分子量为 6 000 Da 的中空纤维超滤膜组件，达到净化废水的目的。研究 PAASS 络合 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 反应动力学机理，探讨 pH 值、负载率 LR 和背景溶液对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 去除率的影响，考察超滤膜组件运行时间及操作压力的影响，研究络合体系的超滤浓缩行为，进一步考察络合物解离及洗涤过程，同时对聚电解质的回收利用进行初探。主要研究内容和结果如下：

1、超滤膜性能指标的研究：

①超滤膜的渗透通量随压力的升高而增加，0.05-0.06 MPa 为最佳操作压力范围。操作压力对金属截留系数的影响较弱；溶液回收率值随操作压力的增加而增大。②在连续运行的 150 min 中，不会增加膜污染，膜组件运行稳定。③通过超滤分离模型分析以及实验所得的在不同压力下渗透通量数值，建立超滤膜元件渗透通量数学模型，线性拟合良好。

2、聚电解质络合重金属离子超滤分离条件的研究：

①聚电解质络合 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 重金属离子，当负载率一定时，平衡时间与初始金属浓度和 pH 值相关，结果运用拟一级速率方程描述，线性拟合良好。在所研究浓度 (0-20 mg/L) 范围内，反应时间为 60 min 内几乎达到平衡。②pH 值制约络合反应过程，随着 pH (2-6) 值增加，金属离子的去除率呈上升趋势，选择 pH=6 时为最佳值。③负载率 LR ($\text{g 重金属} \cdot \text{g}^{-1}$ 聚电解质) 越小时，聚电解质络合位 COO^- 相对过剩，金属离子均被“捕获”，金属离子的去除率越高，选择 LR=0.05 时为最佳值。④随着溶液中 NaCl 浓度的增加，金属去除率的影响较不显著；随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度的增加， NH_4^+ 与 PAASS 中氧原子配位的能力较 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 强，导致金属去除效率明显下降。⑤PAASS 为聚合物，可实现对混合液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的同时去除。⑥PAASS 络合 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 金属离子的机理，主要认为由于羧基在溶液中所带的电荷及分子构型影响其络合金属离子的能力。

3、金属离子-聚电解质络合物解离过程及回收利用：

①对聚电解质-重金属离子络合体系进行浓缩, 当 $F_{VC}=8.3$ 时, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度可分别达到 63.7 mg/L、156.1 mg/L、184.1 mg/L, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 离子被有效截留。②对浓缩络合体系进行解络, 用 H_2SO_4 调节 pH 值为 2.5, Cu-PAASS 形成的络合体系较稳定, 各金属离子-聚电解质络合物有不同程度的解离。③随着洗涤水体积增加, 截留液与渗透液金属离子浓度差逐渐变小, 洗涤结束时, 两种离子浓度大致相当。④回收的 PAASS 上的部分络合位- COO^- 被占用, 重新用于络合-超滤耦合过程处理金属离子废水性能有所下降。⑤对比络合-超滤技术和传统的化学沉淀法, 认为络合-超滤技术是一种具有应用潜力的重金属综合废水的处理工艺。

本文的研究是对超滤膜技术处理低浓度的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 重金属离子废水的初步探索, 旨在为实际综合废水中低浓度重金属的处理提供参考价值和指导意义。

关键词: 超滤; 聚丙烯酸钠; 重金属离子; 膜污染

Abstract

This research is focused on complexation-ultrafiltration technology dealing with waters containing Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} heavy metals of low concentrations. The work used poly (acrylic acid) sodium salt (PAASS) as polymer, which selectively trapped Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} metal ions, then adopted the hollow fiber ultrafiltration membrane of 6,000 Da MWCO, finally achieved the purpose of wastewater purification. Based on reaction mechanisms of polymer trapping Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} heavy metal ions, the effect of pH, loading rate and background solution on Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} metal removal rate were investigated. Then running time of ultrafiltration membrane modules and operating pressure also were discussed systematically. The following process have also been investigated: ultrafiltration behavior of complex systems, concentration, complex dissociation, and the recovery of the polyelectrolyte. The main results have been obtained:

1. Study on properties of ultrafiltration membrane: ① As permeation flux increases with increasing pressure, 0.05-0.06 MPa is the optimum operating pressure range. Operating pressure on the metal rejection is coefficient weak; while solution recovery value increase with operating pressure. ② In the continuous operation of 150 minutes, the flow of permeate and retentate remained unchanged over time in the general trend, no increasing membrane fouling. ③ Through ultrafiltration separation model and experimentally derived flux at different pressure values, ultrafiltration membrane permeate flux model is established, showing a good linear fit.

2. Study on coupling process of complexation-ultrafiltration: ① Balance time of polyelectrolyte complexing Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} metal ions, when the loading rate is fixed, varies with the initial metal concentration and pH value. And the reaction kinetics can be well described by a pseudo-first-order equation. In the studied concentration (0-20 mg/L) range, the reaction was almost balanced within 60 min. ② pH value restricts the process of complex reaction, while the pH (2-6) was increasing, the removal rate of metal ions was ascending. ③ With loading rate (metal ions $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ polyelectrolyte)

declining, the higher the removal rate of metal ions can be obtained. Because of the excess of polyelectrolyte complex sites COO^- relatively, metal ions were captured. ④ With the increasing concentration of NaCl solution, the metal removal rate changed slightly; while $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ concentration increased, metal removal rate distinctly decreased. The coordination capacity of NH_4^+ trapping Oxygen atoms of PAASS is stronger than that of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} metal ions. ⑤ It's difficult to separate a single metal ion from the mixture for PAASS, because the poor selective separation performance of polymer. ⑥ Mechanism of PAASS trapping Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} metal ions, mainly is the charge of carboxyl brought in solution and configuration affecting its ability to complex metal ions.

3. Study on decomplexation of metal-polymer complexes and the recovery of the polyelectrolyte: ① On concentration of metal-polymer complexes, when the $F_{\text{VC}}=8.3$, the concentration of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} in the concentrated solution could reach 63.7, 156.1, 184.1 mg/L. ② Concentrated solution of the complex systems were adjusted pH value of 2.5 by H_2SO_4 , Cu-PAASS complexes formed a stabler complex system, the respective metal-polymer complexes had different degrees of dissociation. ③ As the volume of washing water increased, each metal ion concentrations of permeate and retentate, became smaller respectively in the process, and became similar roughly in the end. ④ As it still remained a certain amount of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , performance of the recovered PAASS for complexation-ultrafiltration coupling process declined. ⑤ Comparison with traditional chemical precipitation, the complexation-ultrafiltration technique is a potential integrated wastewater treatment process dealing heavy metals of low concentration.

The aim of this study is to assess the capability of complexation-ultrafiltration technology dealing with water containing low concentration of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} heavy metals ions primarily. This work may provides reference and guidance to the actual integrated wastewater treatment with low concentrations of heavy metals.

Key Words: ultrafiltration; PAASS; metal ions; membrane pollution

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库